

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-142404

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 05-290193

(71)Applicant : HIKARI GIJUTSU KENKYU  
KAIHATSU KK

(22)Date of filing : 19.11.1993

(72)Inventor : YOSHIDA KIYOTERU  
SASAKI MASAHIRO

## (54) METHOD FOR FORMING AND REMOVING SELECTIVE GROWTH MASK

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming and removing a selective growth mask which can be employed in a vacuum through process while suppressing the adverse effect on the crystallinity and exhibiting required resistance against any type of material gas.

CONSTITUTION: The temperature of a GaAs substrate 201 is set to 630° C and a Ga rich surface is provided on a GaAs buffer layer 202. Dimethy hydrazine is then introduced thus depositing a GaN film 203 on the surface of the GaAs buffer layer. The GaAs substrate is placed in an oxygen atmosphere and the surface of the GaN film is irradiated with the light from a halogen lamp thus forming a GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204. Subsequently, the surface of GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> is irradiated with chloride gas and scanned by means of an electron beam. Consequently, the GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> and GaN film are removed from the region scanned by the electron beam and serve as a mask for selective growth in other regions.

(a) (b) (c) (d) (e) (f) 

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2704931

[Date of registration]

09.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

09.10.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-142404

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/205

33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-290193

(22) 出願日 平成5年(1993)11月19日

(71) 出願人 390025209

光技術研究開発株式会社

東京都江東区東陽7丁目5番8号

(72) 発明者 ▲吉▼田 清輝

茨城県取手市取手2-7-10 ▲吉▼本ビル302号

(72) 発明者 佐々木 正洋

茨城県つくば市梅園2-15-2 ポヌール梅園501

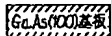
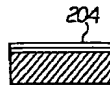

(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 選択成長用マスクの形成方法及びその除去方法

(57) 【要約】

【目的】 真空一貫プロセスに利用可能で、結晶性の影響を受け難く、どのような原料ガスに対しても必要な耐性を有する選択成長用マスクを形成する方法を提供する。

【構成】 GaAs基板201の温度を630℃として、GaAsバッファ層202の表面をGaリッチな面とする。ジメチルヒドラジンを導入してGaAsバッファ層の表面にGaN膜203を形成する。GaAs基板を酸素雰囲気下に置き、GaN膜の表面にハロゲンランプ光を照射してGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>204を形成する。GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の表面に塩素ガスを照射すると共に、電子ビームを走査させる。電子ビームを走査させた領域のGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>及びGaN膜は除去され、他の領域のGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>及びGaN膜は選択成長用マスクとして働く。

(a)  201(b)  202  
201(c)  203  
202  
201(d)  204  
203  
202  
201(e)  205(f)  206

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板表面に窒素を含有する原料ガスを照射して前記半導体基板表面に窒化膜を形成する工程と、前記半導体基板を酸素及びオゾンの方の雰囲気下に置き、前記窒化膜の表面に光を照射して酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜の表面に塩素ガスを照射するとともに、前記酸化膜の表面の所定領域に電子ビームを照射して前記酸化膜及び前記窒化膜を選択的に除去する工程とを有することを特徴とする選択成長用マスクの形成方法。

【請求項2】 半導体基板の表面に窒素を含有する原料ガスを照射して前記半導体基板の表面に窒化膜を形成する工程と、前記半導体基板を酸素及びオゾンの方の雰囲気下に置き、前記半導体基板に電圧を印加することにより加熱して前記窒化膜の表面に酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜の表面に塩素ガスを照射するとともに、前記酸化膜の表面の所定領域に電子ビームを照射して前記酸化膜及び前記窒化膜を選択的に除去する工程とを有することを特徴とする選択成長用マスクの形成方法。

【請求項3】 Gaを含む化合物半導体基板の表面に窒素を含有する原料ガスを照射してGaN膜を形成する工程と、前記化合物半導体基板を酸素及びオゾンの方の雰囲気下に置き、前記GaN膜の表面に光を照射してGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜を形成する工程と、前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜の表面に塩素ガスを照射するとともに、前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜の表面の所定領域に電子ビームを照射して前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>及び前記GaN膜を選択的に除去する工程とを有することを特徴とする選択成長用マスクの形成方法。

【請求項4】 Gaを含む化合物半導体基板の表面に窒素を含有する原料ガスを照射してGaN膜を形成する工程と、前記化合物半導体基板を酸素及びオゾンの方の雰囲気下に置き、前記化合物半導体基板に電圧を印加することにより加熱してGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜を形成する工程と、前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜の表面に塩素ガスを照射するとともに、前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜の表面の所定領域に電子ビームを照射して前記GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>及び前記GaN膜を選択的に除去する工程とを有することを特徴とする選択成長用マスクの形成方法。

【請求項5】 前記Gaを含む化合物半導体がGaAs基板であることを特徴とする請求項3または4の選択成長用マスクの形成方法。

【請求項6】 前記原料ガスが、ジメチルヒドラジン、クラッキングしたアンモニアガス、及びラジカル化した窒素のうちの一つであることを特徴とする請求項1、2、3、4、または5の選択成長用マスクの形成方法。

【請求項7】 Gaを含む化合物半導体基板の表面に形成されたGaN膜と、該GaN膜の表面に形成されたGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>とを有する選択成長用マスクを除去する方法において、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の表面にGaを堆積させる

2

工程と、前記化合物半導体基板を加熱する工程とを含むことを特徴とする選択成長用マスクの除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、選択成長用マスクの形成方法に関し、特に真空一貫プロセスで利用可能な選択成長用マスクの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、真空一貫プロセスで、GaAs等の化合物半導体の選択エピタキシャル成長を可能にするために、GaN膜や、GaAs酸化膜を選択成長用マスク材として用いる方法が知られている。

【0003】GaN膜を用いて選択成長を行う方法は、GaAs(100)基板を加熱しながら、その表面にクラッキングしたアンモニアガスを照射して、極めて膜厚の薄いGaN膜を形成する。このGaN膜は、電子ビームを照射すると脱離するので、所定の領域に電子ビームを走査させてパターニングを行う。この後、トリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)とAs(As<sub>4</sub>)等を用いてGaAsを成長させると、マスク(GaN膜)の開口部にのみGaAsが成長するというものである。

【0004】また、GaAs酸化膜を用いる方法は、GaAs(100)基板表面に酸素を照射しながら、光を照射して、非常に薄い酸化膜(膜厚1.5nm程度)を形成し、この酸化膜を電子ビームと塩素ガスとを用いてパターニングする。この後、トリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)とAs(As<sub>4</sub>)等を用いてGaAsを成長させると、マスク(GaAs酸化膜)の開口部にのみGaAsが成長するというものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】GaN膜を用いる方法では、GaNの結晶性が非常に重要で、結晶性が良くない場合は、結晶成長に使用される原料ガスに対する耐性が弱く、選択成長を実現できないという問題点がある。

【0006】また、GaAs酸化膜を用いる方法では、トリメチルガリウム(TEG)に対する耐性がGaAs酸化膜が基板温度450℃で失われる。即ち、原料ガスの種類によっては、選択成長を行うことができないという問題点がある。

【0007】本発明は、真空一貫プロセスに利用可能で、結晶性の影響を受け難く、どのような原料ガスに対しても必要な耐性を有する選択成長用マスクを形成する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、半導体基板表面に窒素を含有する原料ガスを照射して前記半導体基板表面に窒化膜を形成する工程と、前記半導体基板を酸素及びオゾンの方の雰囲気下に置き、前記窒化膜の表面に光を照射して酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜の表面に塩素ガスを照射するとともに、前記酸化膜

の表面の所定領域に電子ビームを照射して前記酸化膜及び前記窒化膜を選択的に除去する工程とを有することを特徴とする選択成長用マスクの形成方法が得られる。なお、酸化膜を形成する工程では、半導体基板に電圧を印加して加熱することによって酸化膜を形成してもよい。

【0009】また、本発明によれば、Gaを含む化合物半導体基板の表面に形成されたGa<sub>2</sub>N膜と、該Ga<sub>2</sub>N膜の表面に形成されたGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>とを有する選択成長用マスクを除去する方法において、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の表面にGaを堆積させる工程と、前記化合物半導体基板を加熱する工程とを含むことを特徴とする選択成長用マスクの除去方法が得られる。

【0010】

【実施例】次に図面を参照して本発明の実施例を説明する。初めに、本実施例で使用される装置について図1を参照して説明する。この装置は、成長室（チャンバー）101、表面処理室（チャンバー）102、及びエッチング室103を有している。そして、成長室101と表面処理室102、及び表面処理室102とエッチング室103とは、それぞれゲートバルブ104a及び104bで接続されている。これら、成長室101、表面処理室102、及びエッチング室103は、それぞれ独立して真空排気することが可能であり、予め所定の真空度までにまで真空排気されている。

【0011】成長室101の内部には、ヒーター105を備えた基板ホルダー（図示せず）が設けられている。また、成長室101を規定する側壁には、Gaセル106、Asセル107、ガスノズル108及び109、四重極質量分析器110、及びRHEED（高速電子線回折）電子銃111が、基板ホルダーに向けて配設されている。同じく成長室101の側壁には、RHEED電子銃111に対向するようにRHEEDスクリーン112が設けられている。

【0012】また、表面処理室102の側壁には、ハロゲンランプ113、酸素導入ノズル114、及び四重極質量分析器115が設けられ、エッチング室103の側壁には、電子銃116及び塩素ガス導入ノズル117が設けられている。

【0013】次に、図1及び図2を参照して本発明の一実施例を説明する。まず、GaAs（100）基板201を成長室101に導入する。GaAs（100）基板201の表面には、自然酸化膜が形成されているので、ヒーター105で基板温度を610～630℃として、自然酸化膜を除去する。こうして、図2（a）に示すように清浄な表面を有するGaAs（100）基板201が得られる。

【0014】次に、基板温度を550℃にまで下げ、基板201の表面に、ガスノズル108からトリエチルガリウム（TEG）を、Asセルから107からAs<sub>4</sub>を照射する。すると、基板201の表面には、図2（b）

に示すようにGaAsバッファ層202が形成される。

【0015】この後、基板温度を630℃に上げ、GaAsバッファ層202の表面をGaリッチな表面とする。そして、ガスノズル109からジメチルヒドラジンを導入し、図2（c）に示すようにGaAsバッファ層202の表面にGa<sub>2</sub>N膜203を形成する。ここで、Ga<sub>2</sub>N膜203の膜厚は1～2nm程度とする。

【0016】Ga<sub>2</sub>N膜203を形成後、ゲートバルブ104aを通して、基板201を成長室101から表面処理室102へ移す。そして、酸素導入ノズル114から酸素を導入して、表面処理室102内を酸素圧10Torrとする。この状態で、Ga<sub>2</sub>N膜203の表面にハロゲンランプ113からの光を15分間照射する。すると、Ga<sub>2</sub>N膜203の表面は酸化され、図2（d）に示すようにGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204が形成される。

【0017】次に、ゲートバルブ104bを通して、基板201を表面処理室102からエッチング室103へ移動させる。そして、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204に、塩素導入ノズル117からの塩素ガスを照射すると共に、電子銃116からの電子ビームを照射する。GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204及びGa<sub>2</sub>N膜203は、塩素ガスと電子ビームとがともに照射された領域のみがエッチングされる。従って、電子ビームを所定の走査パターンで走査させることにより、図2（e）に示すように、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204及びGa<sub>2</sub>N 203を選択的にエッチングしてパターン205を形成することができる。

【0018】パターン205を形成した後、再び基板201を成長室101へ移動させる。そして、基板温度を450℃として、ガスノズル108からトリエチルガリウム（TEG）を、Asセル107からAs<sub>4</sub>を照射して、GaAs層を成長させる。このとき、GaAsは、GaAsバッファ層202上のみ成長し、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204上では成長しない。このため、成長させたGaAs層は、図2（f）に示すようにパターン205を形成した部分にのみ成長し、GaAs選択成長層206となる。

【0019】最後に、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204を除去する。除去の方法は次のとおりである。まず、Gaセル106でメタルGaを蒸発させ、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204の表面に照射して数モノレイヤー（5～15ML）のGaを堆積させる。その後、基板温度を550℃として、この状態を30分程度保持する。次に、Asセル107からAsを照射してAs圧を印加しつつ、基板温度を650℃に上げて30分以上保持する。するとGaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204は熱的に分解し蒸発する。こうして、GaO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 204は完全に除去することができる。なお、Gaの照射によりGaAs選択成長層206上に堆積したGaは、その後のAs照射によりGaAsになるので、ここでは問題にならない。

【0020】この様に本実施例では、トリメチルガリウ

ムによる選択成長が可能である。また、Ga<sub>2</sub>Nの結晶性によらずに選択成長を行うことができる。

【0021】なお、上記実施例では、ジメチルヒドราジンを用いてGa<sub>2</sub>N膜を形成したが、クラッキングしたアンモニアガスや、ラジカル化した窒素等、他の原料ガスを用いてもよい。また、上記実施例では、Ga<sub>2</sub>N膜の表面を酸化させるために酸素とハロゲンランプを用いたが、酸素に代えてオゾンガスを用いてもよいし、光酸化に代えて抵抗加熱により酸化させてもよい。さらに、上記実施例では、Ga<sub>2</sub>O<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>を除去する際にメタルのGaを用いたが、TMGや、TEGなどの有機金属ガスを用いてもよい。さらにまた、上記実施例では、GaAs基板を用いたが、その他InP、GaP、Si等、他の半導体基板に対しても適用することができる。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、半導体表面を窒化して窒化膜を形成し、さらに窒化膜の表面を酸化して酸化膜を形成して、これら酸化膜及び窒化膜を選択成長用マスク材としたことで、半導体原料ガスの種類によらず、また、選択成長用マスク材の結晶性によらず、選択成長を安定して行うことができる。

【0023】また、本発明によれば、Ga<sub>2</sub>O<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>及びGa<sub>2</sub>Nを選択成長用マスク材とした場合に、予めその表面にGaを堆積した後、加熱するようにしたことで、マスク材を完全に除去することができる。

【0024】さらに、本発明のマスク形成方法及びその除去方法は、半導体基板を装置から取り出すこと無く実施できるので真空一貫プロセスに利用することができる。

【図面の簡単な説明】

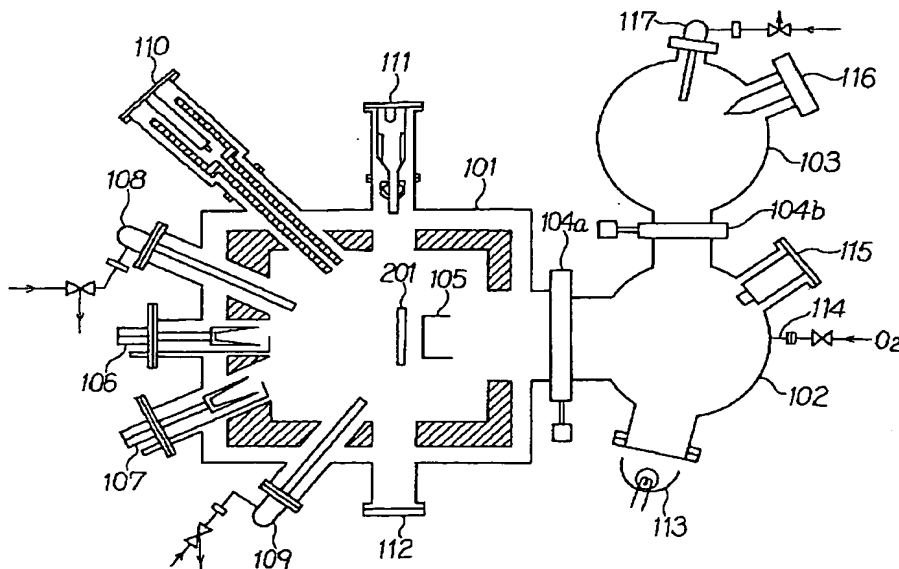
【図1】本発明の実施例において使用される装置の概略図である。

【図2】本発明の一実施例の工程図である。

【符号の説明】

101	成長室（チャンバー）
102	表面処理室（チャンバー）
103	エッチング室103
104a, 104b	ゲートバルブ
105	ヒーター
106	Gaセル
107	Asセル
108	ガスノズル
109	ガスノズル
110	四重極質量分析器
111	RHEED（高速電子線回折）電子銃
112	RHEEDスクリーン
113	ハロゲンランプ
114	酸素導入ノズル
115	四重極質量分析器
116	電子銃
117	塩素ガス導入ノズル
201	GaAs（100）基板
202	GaAsバッファ層
203	GaN膜
204	Ga <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>
205	パターン
206	GaAs選択成長層

【図1】



【図2】

